






MULTILAYERED PRODUCT COMPRISING POLYAMIDE AND FLUORINATED COPOLYMER

Patent number: JP2002307624
Publication date: 2002-10-23
Inventor: ABUSLEME JULIO A; MANZONI CLAUDIA
Applicant: AUSIMONT SPA
Classification:
- international: **B32B27/28; B32B27/34; D01F8/06; F16L11/04; B32B27/28; B32B27/34; D01F8/06; F16L11/04; (IPC1-7): B32B27/30; C08F214/18**
- european: B32B27/28; B32B27/34; D01F8/06; F16L11/04
Application number: JP20020065565 20020311
Priority number(s): IT2001MI00525 20010313; IT2001MI01152 20010531

Also published as:

 EP1241001 (A1)
 US2003068499 (A1)
 CA2376402 (A1)
 EP1241001 (B1)
 DE60200658T (T2)

more >>

Report a data error he**Abstract of JP2002307624**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an obtainable fuel line having low permeability against gasoline containing a polar substance, or a multilayered product. **SOLUTION:** The multilayered product consists of at least one layer based on a heat-treatable ethylene copolymer consisting of chlorotrifluoroethylene and/or tetrafluoroethylene and an acrylic monomer and at least one layer based on polyamide.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-307624
(P2002-307624A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 F 1 0 0
C 0 8 F 214/18		C 0 8 F 214/18	D 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-65565(P2002-65565)
(22) 出願日 平成14年3月11日 (2002. 3. 11)
(31) 優先権主張番号 M I 2 0 0 1 A 0 0 0 5 2 5
(32) 優先日 平成13年3月13日 (2001. 3. 13)
(33) 優先権主張国 イタリア (I T)
(31) 優先権主張番号 M I 2 0 0 1 A 0 0 1 1 5 2
(32) 優先日 平成13年5月31日 (2001. 5. 31)
(33) 優先権主張国 イタリア (I T)

(71) 出願人 392001645
オーシモント エス. ビー. エー.
AUSIMONT SOCIETA PE
R AZIONI
イタリア、ミラノ ビアツツェッタ マウ
リリオ ボッシ 3
(72) 発明者 ジュリオ エー. アブスレーメ
イタリア、ヴァレゼ、21047 サローノ、
ヴィア ベルガモ 5
(74) 代理人 100065248
弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドおよびフッ素化コポリマーの多層

(57) 【要約】

【課題】 極性物質を含有するガソリンに対し低い透過性を有する入手可能な燃料ラインまたは製品の入手。

【解決手段】 クロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンならびにアクリルモノマーとの熱処理可能なエチレンコポリマーをベースとする少なくとも1つの層およびポリアミドをベースとする1つの層からなる多層製品により解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) クロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンならびに式：



(式中、 R_2 は線状または分岐状、シクロアルキル型のアルキルの1~20の炭素原子の水素化ラジカルまたはHであり、 R_2 は任意にC1、O、Nおよび/または-OH、-COOH、エポキシド、エステルもしくはエーテルから選択される1以上の官能基を含む；(a)のモノマー量はエチレンならびにクロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンのモノマーの総量に対し、0.01~15モル%の範囲である)のアクリルモノマーとの熱処理可能なエチレンコポリマーをベースとする層および

B) 40~300 $\mu\text{eq/g}$ 、好ましくは45~150 $\mu\text{eq/g}$ の量の-NH₂末端基を有するポリアミドをベースとする層から少なくともなる多層製品。

【請求項2】 B)のポリアミドが1つ以上のジアミンを含有する請求項1による多層製品。

【請求項3】 層A)の熱処理可能なコポリマーは、
- 10~70モル%、好ましくは35~55%のエチレン；

- 30~90モル%、好ましくは45~65%の、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンまたはそれらの混合物から選択されるフッ素化モノマー、好ましくはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)；

- 前記のモノマーの総量に対する0.05~15モル%のアクリルモノマー(a)、好ましくはn-ブチルアクリレートにより生成される請求項1または2による多層製品。

【請求項4】 層A)が層A)のコポリマーおよびアクリルモノマーを含まない同じコポリマーとのブレンドにより生成され、ただし、ブレンドが、ブレンドのエチレンならびにCTFEおよび/またはTFEのモノマーの総量に対し、0.01~15モル%の範囲量のアクリルモノマー(a)を含有する請求項1~3のいずれか一つによる多層製品。

【請求項5】 層B)のポリアミドが、-NH₂末端基の異なる含有量を有するポリアミドのブレンドにより生成され、ただしブレンドが40 $\mu\text{eq/g}$ 以上の量の-NH₂末端基を含有する請求項1~4のいずれか一つによる多層製品。

【請求項6】 層B)が40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の量の-NH₂末端基を有し、かつ0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%の1つ以上のジアミンとブレンドしたポリアミドである請求項1~5のいずれか一つによる多層製品。

【請求項7】 ジアミンが、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサジアミン、ドデシルジアミンおよびデシルジアミン、

バラキシリレンジアミンからなる群から選択される請求項1~6のいずれか一つによる多層製品。

【請求項8】 層A)の上部に、アクリルモノマー(a)を含まないクロロトリフルオロエチレンおよび/もしくはテトラフルオロエチレンとのエチレンコポリマーをベースとする層A1)を設け、ならびに/または層B)の上部に、40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の量の-NH₂末端基を有するポリアミドをベースとする層B1)を設ける請求項1~7のいずれか一つによる多層製品。

【請求項9】 シース・コア繊維の形状である請求項1~8のいずれか一つによる多層製品。

【請求項10】 少なくとも燃料ラインに接触する内層が、黒鉛およびまたはカーボンブラックを組み込むことにより導電性になる請求項1~8のいずれか一つによる多層で製造される燃料ライン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)および/またはテトラフルオロエチレン(TFE)ならびに少なくとも1つのアクリルモノマーとの熱処理可能なエチレン(E)コポリマーから生成される少なくとも1つの層と、ポリアミド層とからなる多層(積層体)〔層間で非常に高い接着性を有することを特徴とする〕およびその製造方法に関する。離層試験において、層間の接着性が非常に高いため試験片は層の分離なしに破碎し、いかなる場合も層間の接着力が10 N/mm以上である。多層は、層間での優れた接着性に加え、優れた機械的性質および高い耐薬品性を示す。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリアミドは優れた機械的性質を有するため自動車産業で利用される燃料ラインの製造に用いられることが、よく知られている。しかしながら、それらは極性物質、例えばアルコールを含有するガソリンに対し耐薬品性が低く、かつ透過性を示す。この透過性により、ほとんどの国の法律によって規制される危険物質が環境に放出される。

【0003】従って、極性物質を含有するガソリンに対し低い透過性を有する入手可能な燃料ラインまたは製品の必要性を痛感した。また、クロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンとの熱処理可能なエチレンのフッ素化コポリマー、例えばオースモンUSA Inc.により販売されるハラー(Halar)〔登録商標〕は、ポリアミドと比較して、極性物質を含有するガソリン、特に自動車産業で用いられる侵略的な(aggressive)潤滑油に対しより高い耐薬品性を有することも公知である。しかしながら、フッ素化コポリマーは高価であり、その用途が限定される。

【0004】上記のフッ素化コポリマーを経済的に使用可能にするために、フッ素化コポリマーをポリアミドと

結合させて多層が生成される燃料ラインのような製品の製造が試されてきた。しかしながら、フッ素化コポリマーおよびポリアミドとの間の接着性は非常に低い。本発明者により行われた試験により、例えば軟化温度で維持して多層へ圧力を印加すること、または同時押し出し成形による、フッ素化コポリマーE/C T F Eとポリアミドとの結合は、接着性が非常に低いことが示されている。従って、ポリアミドの優れた機械的性質と、フッ素化コポリマーE/C T F Eおよび/またはT F Eの優れた耐薬品性とを合わせて有することを特徴とし、10 N/mm

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は驚いたことに、かつ予想外に、以下に定義されるような層を用いて多層を得ることを見出した。

【0006】本発明の目的は、

A) クロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンならびに式：



(式中、 R_1 は線状または分岐状、シクロアルキル型のアルキルの1~20の炭素原子の水素化ラジカルまたはHであり、 R_2 は任意にC1、O、Nおよび/または-OH、-COOH、エポキシド、エステルもしくはエーテルから選択される1以上の官能基を含む；(a)のモノマー量はエチレンならびにC T F Eおよび/またはT F Eのモノマーの総量に対し、0.01~15モル%の範囲である)のアクリルモノマーとの熱処理可能なエチレンコポリマーをベースとする層および

B) 40~300 $\mu\text{eq/g}$ 、好ましくは45~150 $\mu\text{eq/g}$ の量の-NH₂末端基を有するポリアミドをベースとする層から少なくともなる多層である。

【0007】

【発明の実施の形態】任意に層A)の上部に、アクリルモノマー(a)を含まないクロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンとのエチレンコポリマーをベースとする層A1)または層B)を設けてもよい。層B)の上部に、40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の量の-NH₂末端基を有するポリアミドをベースとする層B1)または層A)を設けてもよい。

【0008】層A1)およびB1)が存在する場合、層A)および/またはB)が結合(tie)層として作用することにより厚さを減じることができる。A)およびA1)のフッ素化コモノマーがC T F Eであるのが好ましい。

【0009】層A)の熱処理可能なコポリマーは、

- 10~70モル%、好ましくは35~55%のエチレン、

- 30~90モル%、好ましくは45~65%のテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンまた

はそれらの混合物から選択されるフッ素化モノマー、

- 前記のモノマーの総量に対し0.05~15モル%のアクリルモノマー(a)により生成される。

【0010】式(a)のアクリルモノマーとしては、n-ブチルアクリレート(n-BuA)が好ましい。

層A)はまた、ブレンドが、ブレンドのエチレンならびにC T F Eおよび/またはT F Eおよびブレンドのモノマーの総量に対し0.01~15モル%の範囲でアクリルモノマー(a)の量を含有するという条件で、層A)のコポリマーおよび層A1)のコポリマーのブレンドから生成され得る。

【0011】層A)が最上層である場合、コモノマー(a)はエチレンならびにクロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンのモノマーの総量に対し、1モル%以下であるのが好ましい。40 $\mu\text{eq/g}$ 以上の-NH₂末端基の豊富なポリアミドは、例えば連鎖移動剤を重合反応で使用するUSP4,543,378による公知の方法によって製造され得る。連鎖移動剤の例としてm-またはp-キシレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンまたはドデカメチレンジアミンが挙げられるであろう。

【0012】40 $\mu\text{eq/g}$ 以上の量の-NH₂末端基を有する層B)のポリアミドはまた-NH₂末端基の異なる含有量を有するポリアミドを混合することにより得られ、最終混合物は40 $\mu\text{eq/g}$ 以上の量の-NH₂末端基を含有する。層B)のポリアミドは、例えばポリアミド6(PA6)、ポリアミド66(PA66)、ポリアミド11(PA11)およびポリアミド12(PA12)のような(コ)ポリアミドであってもよい。層B)のポリアミドは任意に1つ以上のジアミンを含んでいてもよい。

【0013】本発明者はまた、優れた接着性を付与された本発明の多層が40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の量の-NH₂末端基を有するポリアミドおよび0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%の1つ以上のジアミンとのブレンドを層B)として用いることによって得られることも見出した。本発明者は、40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の多くの-NH₂末端基を有するが1つ以上のジアミンを含まないポリアミドを用いて、層間の接着性は取るに足らないことを見出した(剥離力<1 N/mm)。

【0014】40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の-NH₂末端基を有するポリアミドは、例えばポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11およびポリアミド12のような(コ)ポリアミドであってもよい。

【0015】非限定的な例としてジアミンは、保護されたアミン(例えばヘキサメチレンジアミンカルバメートおよびN,N'-ジシナミリデン-1,6ヘキサジアミンのような)、C₁-C₁₀脂肪族ジアミン(例えばドデシルジアミンおよびデシルジアミン)、芳香族ジアミン(例えばパラ-キシリレンジアミン)である。

10

20

30

40

50

【0016】本発明の単層は、増量剤（例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ケイ酸塩、黒鉛、カーボンブラック）、滑剤、顔料、難燃剤、可塑剤ならびに熱およびUV安定剤のような添加剤を任意に含有していてもよい。

【0017】本発明の多層は、同時押し成形により得ることができる。代わりに、コポリマーの軟化温度で加熱することによって単層を合わせて層を形成する。好ましい方法は、例えば燃料ラインが得られる同時押し成形である。

【0018】本発明の燃料ラインは、極性化合物も含有し得る燃料に対して高い耐薬品性および低い透過性を有する。燃料ラインで流動する流体が液体である場合、液体と接触するポリマー層が、生じた静電気を逃がすことが可能でなければならないことが求められる。この目的のため、公知のように内層を例えば、粉末、繊維、粒子の形状の黒鉛および/またはカーボンブラックのような導体で充填する。次いで、そのように充填された層は導電性になる。ポリマーの導体の量は通常、20重量%以下である。この量は静電気消失に必要な特定量に応じて変化可能である。通常、導電層は $10^1 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の表面抵抗率を有することが必要である。二層A/Bの場合、導体が液体に接触する層中に存在するならば、導体はA)またはB)に存在し得る。任意に導体はA)およびB)の両層に存在し得る。多層において、液体に接触する層は導電性でなければならず、任意に他の層の1つ以上が導電性であってもよい。

【0019】本発明により得られる燃料ラインは、例えば外層から内層に順に、以下の多層構造を示す。

- B1 (任意) / B / A / A1 (任意)
- B1 (任意) / B / A / A1 導電性
- B1 (任意) / B / A / B 導電性
- B1 (任意) / B / A / B / B1 導電性
- B1 (任意) / B / A 導電性
- B1 (任意) / B / A / A 導電性

層Bのポリアミドは層B1と同じ種類のものが好ましい。

【0020】通常、燃料ラインは以下の特性を示す：

- 全体の厚さ0.4~2mm；
- 内層の厚さ0.1~0.2mm；
- 結合層として作用する場合、層Aおよび/またはBの厚さは0.05~0.1mm；
- 層Aおよび/またはBが外層である場合、それらの厚さは0.15~0.25mm；
- 層A1および/またはB1が外層である場合、それらの厚さは0.15~0.25mmである。本発明の多層は特に燃料ラインの製造に適している。

【0021】本発明の別の用途は、シース・コア繊維を製造可能にすることであり、コアとは本発明の層B)およびジアミンを加えたポリアミド6,6または40~3

00 $\mu\text{eq/g}$ の多数の $-\text{NH}_2$ 基を有するポリアミド6,6である；シースとは、即ちポリアミドのコアを覆う外層で、上記に定義されるように層A)である。層A)は1モル%以下の量のコモノマー(a)を含有することが好ましい。

【0022】優れた機械的性質と耐磨耗性とを組み合わせた水に対する高い撥水性が要求される場合、シース・コア繊維を繊維素材の製造に使用することができる。

【0023】

10 【実施例】本発明を限定するものではないが、いくつかの実例を以下に示す。以下の特性付けを、実施例中で用い、ポリマーに行った。

- メルトフローインデックス (M.I.)

フッ素化ポリマーのM.I.をASTM3275-89の方法により、275℃かつ2,16kgの負荷で測定する；

- 第2の融解温度 (T_{m2})

フッ素化ポリマーの T_{m2} を示差走査熱量測定(DSC)により測定する；

20 - $-\text{NH}_2$ 末端基

ポリアミドの $-\text{NH}_2$ 末端基の数をm-クレゾール中2%のポリアミドで溶液を調製し、次に過塩素酸で滴定することによって測定する。

【0024】実施例1

層A)

エチレン(E)/クロロトリフルオロエチレン(CTFE)/n-ブチルアクリレート(n-BuA) 48.6/51/0.4モル%

コポリマーは例えばEP866079に記載される公知の方法により製造され、

- M.I. 16.5g/10'

- T_{m2} 236℃

を特徴とする。厚さ1.5mmのポリマーのいくつかのブラックが加圧成形により得られた。

【0025】層B)

110 $\mu\text{eq/g}$ と等しい $-\text{NH}_2$ 末端基を有するポリアミド12(PA12)

厚さ1.5mmのポリアミドのいくつかのブラックが加圧成形により得られた

40 A/B積層体の製造

予め得られた単層AおよびBのブラックを重複させ、圧力下に270℃の温度で10分間保持した。機械的な力を加えることによって、層Bから層Aの分離を試みる。層Aおよび層Bの層間の接着力を測定することはできない。層が分離するよう力を強めることにより、剥離が見られずに製品が壊れる。これは本発明の積層体が高い接着性を示すことを表している。

【0026】実施例2 (比較例)

層A)

50 実施例1の同じコポリマー；E/CTFE/n-BuA

48.6/51/0.4モル%を用いる。

層B1)

22 $\mu\text{eq/g}$ と等しい-NH₂末端基を有するPA12
厚さ1.5mmのポリアミドのいくつかのブラックが加
圧成形により得られた。

A/B1積層体の製造

予め得られた単層AおよびB1のブラックを重複させ、
圧力下に270℃の温度で10分間保持した。A/B1
積層品は層間でいかなる接着性も示さない。

【0027】実施例3

層A)

実施例1の同じコポリマー；E/CTFE/n-BuA
48.6/51/0.4モル%を用いる。

層B

51 $\mu\text{eq/g}$ と等しい-NH₂末端基を有するPA12
ポリアミドは、実施例1の330gのPA12 (-NH₂
= 110 $\mu\text{eq/g}$)と実施例2の670g PA12 (-
NH₂ = 22 $\mu\text{eq/g}$)を機械的に混合することによって
得られた。次いで、ブレンドを直径18mmおよび長さ
が直径の2.5倍と等しいハステロイ (Hastelloy) C-
276の一軸スクリーブラベンダー (Brabender) 押
出機で225℃の融解温度で小球状にした。厚さ1.5
mmのブラックを加圧成形により顆粒から製造した。

A/B積層品の製造

予め得られた単層AおよびBのブラックを重複させ、圧
力下に270℃の温度で10分間保持した。

機械的な力を加えることによって、層Bから層Aの分離
を試みる。層Aおよび層Bの層間の接着力を測定するこ
とはできない。これは本発明の積層体が単層間で高い接
着性を示すことを表している。

【0028】実施例4 (比較例)

層A1)

コポリマー E/CTFE 49/51モル%
アクリルモノマーを欠くコポリマーは実施例1の層A)
のコポリマーに用いた同じ方法で製造され、

- M. I. 15 g/10'

- T_m 240℃

を特徴とする。厚さ1.5mmのポリマーのいくつかの
ブラックを加圧成形により得られた。

層B1)

実施例2の同じポリアミド；22 $\mu\text{eq/g}$ と等しい-NH₂
末端基を有するPA12を用いる。

A1/B1積層品の製造

予め得られた単層A1およびB1のブラックを重複さ
せ、圧力下に270℃の温度で10分間保持した。

A1/B1積層品は層間でいかなる接着性も示さない。

【0029】実施例5 (比較例)

層A1)

実施例4の同じコポリマー；E/CTFE 49/51モ
ル%を用いる。

層B)

実施例1の同じポリアミド；110 $\mu\text{eq/g}$ と等しい-N
H₂末端基を有するPA12を用いる。

A1/B積層品の製造

予め得られた単層A1およびBのブラックを重複させ、
圧力下に270℃の温度で10分間保持した。

A1/B積層品はその層間でいかなる接着性も示さな
い。

【0030】実施例6

10 層A)

E/CTFE/n-BuA 40/55/5モル%

コポリマーは、実施例1のコポリマーの製造に用いら
れた方法によって製造され、

- M. I. 15 g/10'

- T_m 180° ~ 200℃

を特徴とする。厚さ1.5mmのポリマーのいくつかの
ブラックを加圧成形により得られた。

層B)

実施例1の同じポリアミド；110 $\mu\text{eq/g}$ と等しい-N
H₂末端基を有するPA12を用いる。

20 A/B積層体の製造

予め得られた単層AおよびBのブラックを重複させ、圧
力下に270℃の温度で5分間保持した。

機械的な力を加えることによって、層Bから層Aの分離
を試みる。層Aおよび層Bの層間の接着力を測定するこ
とはできない。層が分離するよう力を強めることによ
り、剥離が見られずに製品が壊れる。

【0031】実施例7 (比較例)

層A)

30 実施例6のコポリマー；E/CTFE/n-BuA 40
/55/5モル%を用いる。

層B1)

実施例2の同じポリアミド；22 $\mu\text{eq/g}$ と等しい-NH₂
末端基を有するPA12を用いる。

A/B1積層品の製造

予め得られた単層AおよびB1のブラックを重複させ、
圧力下に270℃の温度で10分間保持した。

A/B1積層品はその層間でいかなる接着性も示さな
い。

40 【0032】実施例8

層A)

実施例1のコポリマー；E/CTFE/n-BuA 4
8.6/51/0.4モル%を用いる。

層B)

1重量%のジアミンとブレンドした、22 $\mu\text{eq/g}$ と等し
い-NH₂末端基を有するポリアミドPA12

22 $\mu\text{eq/g}$ と等しい-NH₂末端基を有する顆粒の1キ
ログラムのポリアミド (PA12) を、1重量%のヘキ
サメチレンジアミン・モノカルバミン酸塩とブレンドし

50 た。次いで、それを直径18mmおよび長さが直径の2

5倍と等しいハステロイ C-276の一軸スクリーBraber押出機で225℃の融解温度で小球状にした。厚さ1.5mmのブラックが加圧成形による顆粒から得られた。

A/B積層品の製造

予め得られた単層AおよびBのブラックを重複させ、圧力下に270℃の温度で10分間保持した。

機械的な力を加えることによって、層Bから層Aの分離を試みる。層Aおよび層Bの層間の接着力を測定することはできない。層が分離するよう力を強めることにより、剥離がみられずに製品が壊れる。

【0033】実施例9

層A)

97/3重量比のコポリマーE/CTFE(49/51モル%)およびコポリマーE/CTFE/n-BuA(40/55/5モル%)とのブレンド

ブレンドを、実施例6における層Aの30gのコポリマーと実施例4における層A1の970gのコポリマーを混合することによって製造した。次いで、ブレンドを直径18mmおよび長さが直径の25倍と等しいハステロイC-276の一軸スクリーブラベンダー押出機で270℃の融解温度で小球状にした。厚さ1.5mmのブラックは加圧成形により顆粒から得られた。

【0034】層B)

0.4重量%のジアミンとブレンドした、22μeq/gと等しい-NH₂末端基を有するポリアミドPA12

22μeq/gと等しい-NH₂末端基を有する1キログラムの顆粒のポリアミド(PA12)を0.4重量%のヘキサメチレンジアミン・モノカルバミン酸塩とブレンドした。次いで、それを直径18mmおよび長さが直径の25倍と等しいハステロイ C-276の一軸スクリーBraber押出機で225℃の融解温度で小球状にした。厚さ1.5mmのブラックが加圧成形による顆粒から得られた。

A/B積層品の製造

予め得られた単層AおよびBのブラックを重複させ、圧力下に270℃の温度で10分間保持した。

機械的な力を加えることによって、層Bから層Aの分離を試みる。接着力を測定することはできない。層が分離するよう力を強めて、剥離が見られることなく製品が壊れる。

【0035】実施例10(比較例)

層A1)

実施例4のポリマー; E/CTFE 49/51モル%を用いた。

層B)

1重量%のジアミンが添加された、22μeq/gと等しい-NH₂末端基を有する実施例8のポリアミドPA12を用いた。

A1/B積層品の製造

予め得られた単層A1およびBのブラックを重複させ、圧力下に270℃の温度で10分間保持した。

A1/B積層品はその構成要素の間でいかなる接着性も示さない。

【0036】実施例11

層A)

実施例1のポリマー(E/CTFE/n-BuA 48.6/51/0.4モル%)を用い、加圧成形によりブラックを製造した。

層B)

実施例1のポリアミド(110μeq/gと等しい-NH₂末端基を有するPA)から厚さ0.3mmのブラック(結合層)が加圧成形により得られた。

層B1)

実施例2の同じポリアミド(22μeq/gと等しい-NH₂末端基を有するPA12)を用い、ブラックを製造した。

A/B/B1多層の製造

予め得られた単層A、BおよびB1のブラックをA/B/B1の順で重複し、圧力下に270℃の温度で10分間保持した。

機械的な力を加えることによって、多層A/B/B1の層B1から層Aの分離を試みる。剥離力を測定することはできない。これは本発明の多層が層間で高い接着性を示すことを表している。

【0037】実施例12

層A1)

実施例4のポリマー(E/CTFE 49/51モル%)を用い、ブラックを製造した。

層A)

実施例6のコポリマー(E/CTFE/n-BuA 40/55/5モル%)から厚さ0.3mmのブラック(結合層)を加圧成形により得た。

層B)

実施例9のポリアミド(0.4重量%のジアミンが添加され、22μeq/gと等しい-NH₂末端基を有するPA12)を用い、ブラックを製造した。

A1/A/B多層の製造

予め得られた単層A1、AおよびBのブラックをA1/A/Bの順で重複させ、圧力下に270℃の温度で10分間保持した。

機械的な力を加えることによって、A1/A/B多層の層Bから層A1の分離を試みる。剥離力を測定することはできない。これは、本発明の多層が層間で高い接着性を示すことを表している。

【0038】

【発明の効果】本発明により、ポリアミドの優れた機械的性質と、フッ素化コポリマーE/CTFEおよび/またはTFEの優れた耐薬品性とを合わせて有することを特徴とし、10N/mm以上の層間の接着性を示す多層品

が入手可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 クラウディア マンゾーニ
イタリア、40100 ボローニャ、ヴィア
デッラ パルカ 21/4

F ターム(参考) 4F100 AA37A AA37B AA37C AA37D
AD11A AD11B AD11C AD11D
AK17A AK17C AK18A AK18C
AK25A AK46B AK46D AL01A
AL01C BA02 BA03 BA04
BA07 BA10A BA10B BA10C
BA10D BA15 DG01 GB90
JB01 JD02 JG01A JG01B
JG01C JG01D YY00B YY00D
4J100 AA02Q AC26P AC31P AL03R
CA05 JA00 JA11 JA45